

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08L 33/02

C08F 20/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99103488.0

[43]公开日 1999 年 10 月 20 日

[11]公开号 CN 1232053A

[22]申请日 99.3.6 [21]申请号 99103488.0

[30]优先权

[32]98.3.6 [33]JP [31]55490/98

[32]98.8.3 [33]JP [31]219326/98

[32]98.8.10 [33]JP [31]226006/98

[71]申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72]发明人 前田喜浩 石田玉青 山口繁

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 范明媛

权利要求书 2 页 说明书 38 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 (甲基)丙烯酸系聚合物及其制造方法

[57]摘要

在 pH5 以下并且中和度低于 40% (摩尔) 的条件下, 将过硫酸盐和亚硫酸氢盐各 1 种以上组合使用作为引发剂系, 使用 60% (摩尔) 以上含有 (甲基) 丙烯酸的亲水性单体进行聚合反应, 使聚合反应结束时的固体浓度为 40% 以上, 得到 (甲基) 丙烯酸系聚合物。该聚合物的重均分子量是 3000—15 000, 其末端具有磺基, 并且用下式定义的耐凝胶性能 Q 值在 2.0 以下。

$$Q = \text{凝胶化度} \times 10^5 / \text{重均分子量}$$

这样, 可以提供分散性能和整合性能以及耐凝胶性非常好的低分子量的 (甲基) 丙烯酸系聚合物, 以及可高效地制造该聚合物的制造方法。

ISSN 1008-4274

THIS PAGE BLANK (USPTO)

权 利 要 求 书

1. 聚合组合物, 其特征是, 该聚合组合物是将 50-100 % (摩尔) 的 (甲基) 丙烯酸和根据需要使用的 0-50 % (摩尔) 的可与 (甲基) 丙烯酸共聚的水溶性单
5 乙烯的不饱和单体在水溶液中聚合而形成的, 其末端具有磺基并且由下式定义的耐凝胶性能 Q 值在 2.0 以下的 (甲基) 丙烯酸系聚合物;

$$Q = \text{凝胶化度} \times 10^5 / \text{重均分子量}$$

和/或在高硬度水中的泥土分散能力是 50 % 以上, 钙离子捕捉能力是 270mg CaCO₃/g 以上的丙烯酸(盐) - 马来酸(盐)系共聚物。

- 10 2. 权利要求 1 所述的聚合组合物, 其特征是, 所述的聚合组合物是 (甲基) 丙烯酸系聚合物, 该聚合物的重均分子量是 3000-15000 的范围内。

3. 权利要求 1 或 2 所述的聚合组合物, 其特征是, 所述的聚合组合物是 (甲基) 丙烯酸系聚合物, 聚合反应结束时的水溶液中的固体浓度是 40 % 以上。

- 15 4. 权利要求 1 所述的聚合组合物, 其特征是, 所述的聚合组合物是丙烯酸(盐) - 马来酸(盐)系共聚物, 该共聚物中的丙烯酸(盐)单位与马来酸(盐)单位的比例以摩尔比计算是在 95-80/5-20 范围内, 该共聚物中的马来酸(盐)单位(MA)的比例(摩尔%)与该共聚物的重均分子量(Mw)的乘积(MA * Mw)是 150000 以下, 并且其 Mw 是 20000 以下。

- 20 5. (甲基) 丙烯酸系聚合物的制造方法, 其特征是, 采用选自下述中的至少一种条件:

使用 60 % (摩尔) 以上含有 50 % (摩尔) (甲基) 丙烯酸的亲水性单体, 该单体聚合反应时的 pH 值在 5 以下并且中和度低于 40 % (摩尔), 另外, 将过硫酸盐和亚硫酸氢盐各 1 种以上组合用作引发剂系;

- 25 以及, 聚合反应结束时的固体浓度在 40 % 以上, 同时, 所得聚合物的重均分子量是 3000-15000 范围内。

6. 权利要求 5 所述的 (甲基) 丙烯酸系聚合物的制造方法, 其特征是, 将过硫酸盐和亚硫酸氢盐各 1 种以上组合使用时, 按重量比计算过硫酸盐为 1 时, 使用的亚硫酸氢盐重量比为 0.5-5 范围内, 同时, 添加到聚合反应
30 系中的过硫酸盐和亚硫酸氢盐总量是每 1 摩尔单体是 2-20g 范围内。

7. 丙烯酸(盐) - 马来酸(盐)系共聚物的制造方法, 其特征是, 在水性溶

剂中并至少有聚合引发剂的条件下使含有丙烯酸(盐)和马来酸(盐)作为主要成分的单体成分聚合, 制造丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物, 单体成分、聚合引发剂、水性溶剂和根据需要使用的其它原料的使用量应使聚合结束后的聚合物理论固体浓度达到 40 % (重量) 以上, 丙烯酸(盐)的用量与马来酸(盐)的用量以摩尔比计算在 95-80/5-20 范围内, 作为聚合引发剂使用(1)组合使用过硫酸盐和亚硫酸氢盐, 和/或, (2)组合使用过氧化氢和多价金属离子。

8. 权利要求 7 所述的丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物的制造方法, 其特征是, 作为聚合引发剂组合使用过硫酸盐和亚硫酸氢盐, 过硫酸盐的用量与亚硫酸氢盐的用量的重量比是 1/0.5-1/5 的范围。

9. 权利要求 7 所述的丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物的制造方法, 其特征是, 作为聚合引发剂组合使用过氧化氢和多价金属离子, 相对于 1 摩尔单体成分来说过氧化氢的用量为 5-15g, 相对于所用原料总量来说, 多价金属离子的用量是 5-500ppm。

10. 洗涤剂组合物, 其特征是, 含有权利要求 1 所述的聚合组合物和表面活性剂。

11. 权利要求 10 所述的洗涤剂组合物, 其特征是, 所述的聚合组合物是丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物。

说明书

(甲基)丙烯酸系聚合物

及其制造方法

5

本发明是关于适合用作水基分散剂、水垢防止剂或洗涤剂助剂的(甲基)丙烯酸系聚合物及其制造方法。另外,本发明还涉及丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系的共聚物、其制造方法以及洗涤剂组合物。

10 以往,聚丙烯酸或聚马来酸等水溶性聚合物中的低分子量聚合物,一直被用于无机颜料或金属离子等的分散剂或水垢防止剂、或者洗涤剂助剂等。这类低分子量的水溶性聚合物的已知制造方法,已公开于例如有:①特开昭 64-38403(日本国公开特许公报、公开日 1989 年 2 月 8 日)、②特开平 5-86125(日本国公开特许公报、公开日 1993 年 4 月 6 日)等中。

15 在上述①的公报所描述的方法中,使用水溶性偶氮类自由基聚合引发剂,使一种或二种以上的水溶性乙烯基单体(乙烯单体)自由基聚合时,按单体计,有 0.1-30 % (摩尔)范围的亚硫酸离子存在。此时所使用的单体只要是水溶性乙烯基单体即可,没有特别的限制,使用该方法,可以以良好的再现性获得分子量数万以下的低分子量的水溶性聚合物。

20 另外,在上述②的公报中所描述的方法中,一面使丙烯酸或丙烯酸盐保持在 pH6-9 的范围内(中和条件下),一面进行水溶液聚合,得到具有 95 % (摩尔)以上的丙烯酸或丙烯酸盐的水溶性聚合物。此时的聚合物的平均分子量是 300-10000,分散度在 1.3-2.3 范围内。用这种方法得到的水溶性聚合物,其分子量低并且分散度较窄(分子量分布较窄),因而具有高的分散性能。适合用于各种分散剂或洗涤剂助剂等。

25 另外,③特开昭 56-55407(日本国公开特许公报、公开日 1981 年 5 月 16 日(特公昭 60-24806))中公开了丙烯酸盐系低分子量聚合物的制造方法。该公报中所述的方法是,将(A)丙烯酸碱金属盐、(B)丙烯酰胺或(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯和(C)可以与上述(A)和(B)成分共聚的亲水性单体,按一定的成分比例、按 1 摩尔(A)成分 10L 以上空气、在 80 ℃ 以下的聚合温度的条件
30 下进行水溶液聚合。

用该方法得到的丙烯酸盐系的水溶性聚合物,分子量在 500-10000 的

范围内，分子量分布较窄，没有杂质，并且着色也比较少，而且在该水溶性聚合物的直链末端或支链上，每1个分子引入了0.5-1.5个磺基。因此，上述水溶性聚合物的分散性能和螯合性能都非常好，可以用于无机颜料的分散剂、洗涤剂助剂、洗净剂、水垢防止剂等。

5 另外，作为制造不是上述水溶性聚合物的低分子量的聚合物的技术，可以列举④ US 3646099(美国专利公报、公开日 1972 年 2 月 29 日)中所公开的方法。该专利公报中公开的低分子量的聚合物是供导电性涂料用的，是将(甲基)丙烯腈与疏水性单体聚合而形成，因此必须含有40%(摩尔)以上的疏水性单体。用该方法可以制造分子量在25000以下的聚合物。

10 但是，上述的无论哪一种方法都不能确保以良好的效率制造分散性能和螯合性能都良好并有优良耐凝胶性的低分子量水溶性聚合物。

具体地说，上述①或②的公报中所公开的技术，要想在聚合物的末端或支链定量地导入磺基是很困难的。因此，所得到的水溶性聚合物的分散性能和螯合性能难以令人特别满意，不适合于分散剂或洗涤剂助剂、洗净剂、水垢防止剂等用途。

15 另外，上述③公报中所公开的技术，可以在一定程度上将磺基导入所得到的水溶性聚合物中。但是，由于该技术中所使用的单体是丙烯酸盐(碱金属盐)，因此聚合反应系大致上变成完全被中和的状态。

20 这种使用丙烯酸盐的中和状态的聚合，如果反应系的固体浓度高，随着聚合的进行，反应系的水溶液的粘度显著升高，所得聚合物的分子量大幅度提高。因此，采用③公报中所述的技术将单体聚合时，不能在高浓度的条件下制造低分子量的聚合物，因此制造效率降低。

25 另外，上述④公报中所公开的技术，虽然可以较好地制造低分子量的聚合物，但由于该方法使用40%(摩尔)以上的疏水性单体制造聚合物，因而所得到的低分子量的聚合物不是水溶性的。即，④公报中公开的技术是制造导电性涂料用的低分子量聚合物，即使将单体替换成水溶性单体，也不能有效地制造水溶性聚合物。

30 另外，为了使上述低分子量的水溶性聚合物适合于分散剂或水垢防止剂以及洗涤剂助剂等用途，除了该水溶性聚合物的分散性和螯合性之外，还应具有良好的不产生凝胶的性质即耐凝胶性。但是，上述各公报中公开的技术不能得到具有良好耐凝胶性的水溶性聚合物，因而得不到具有适合

于分散剂、水垢防止剂、洗涤剂助剂等的性能的水溶性聚合物。

另外，以往人们知道，多数具有羧基的丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系的共聚物呈显良好的螯合作用和分散作用，并用于洗涤剂助剂、水垢防止剂、无机颜料分散剂、纤维处理剂、螯合剂等广泛的用途中。

5 使用该共聚物作为洗涤剂助剂の場合所要求的基本性能是钙离子捕捉性能力和泥土分散能力。所谓钙离子捕捉能力是指，在过量存在钙离子的系统中共聚物能捕捉的钙离子的量值。另外，所谓泥土分散能力是用在某一特定组成的水溶液中添加泥土和共聚物、使泥土分散后的上清液的混浊度表示，混浊度越高，意味着共聚物的泥土分散能越好。一般地说，分子
10 量越大，钙离子捕捉能力越高，泥土分散能力越低；反之，分子量越小，泥土分散能力越高，钙离子捕捉能力越低。因此，两者很难兼顾，为了解决这一难题，以往人们提出了很多方案。

例如，WO 95/03342(国际公开日 1995 年 2 月 2 日(特许第 2574144 号公报))中提出了钙离子捕捉能力在 300mg CaCO_3/g 以上、泥土分散能力在
15 1.2 以上的马来酸系共聚物及其制造方法。在该专利中，泥土分散能力是使用姬路市的自来水测定的。包括姬路市的自来水在内，日本的水总体上硬度较低，换算成碳酸钙是 20-50ppm，对于分散能力来说条件是宽松的，因此上述特许第 2574144 号公报中主要着眼于对钙离子捕捉能力进行探讨。

但是，日本以外的其它国家的水大多硬度较高，例如，美国和中国的水的硬度(换算成碳酸钙)高达 200ppm。上述特许公报中所述的共聚物，在
20 日本的低硬度水中显示良好的分散能力，但在上述高硬度水中已经不能呈显良好的分散能力。关于高硬度水中的泥土分散能力，其技术难度远比低硬度水中的分散性高得多，因而现有技术中主要着眼于钙离子捕捉能力的上述特许公报所述的共聚物已经不能胜任。

25 除了上述特许公报外，人们还提出了许多其它的丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物的制造方法。例如，特开昭 63-235313 号公报(日本国公开特许公报、公开日 1988 年 9 月 30 日)中公开了一种方法，即在含有以 100/200-100/25 的摩尔比的丙烯酸(盐)和马来酸，并末端具有磺基的马来酸共聚物的
30 制造方法中，使用亚硫酸或亚硫酸氢酸或其盐与氧化剂反应所生成的聚合引发剂，在保持 pH2.5-6.5 范围内的水溶液中进行共聚合。但是，虽然这种共聚物具有良好的水垢抑制性，但用于洗涤剂时，由于马来酸的比例较高，

因而在高硬度水中的泥土分散性能较差。

另外，特开昭 58-67706(日本国公开特许公报，公开日 1983 年 4 月 22 日)中公开了一种使用以 90-40/10-60 的重量比的丙烯酸等不饱和一元羧酸(盐)和马来酸等不饱和二羧酸(盐)，在水溶性引发剂存在下进行聚合的方法。但是，在实施例中以较高的比例使用马来酸，另外，引发剂只使用过氧化氢，因而在用于洗涤剂的场合，在高硬度水中的泥土分散性能较差。

发明概述

本发明的第 1 个目的是，通过在末端上定量地导入磺基，同时在酸性条件下使含有(甲基)丙烯酸的单体组合物聚合，而提供分散性能和螯合性能以及耐凝胶性都良好的低分子量的(甲基)丙烯酸系聚合物并高效率地制造该聚合物的方法。

为了实现上述目的，本发明人进行了深入的研究，结果发现，至少含有 50 % (摩尔)(甲基)丙烯酸、同时末端上具有磺基、耐凝胶性能低于 2.0 的(甲基)丙烯酸系聚合物，是不仅分散性能和螯合性能良好、而且耐凝胶性也

很好的低分子量的水溶性聚合物。

另外，本发明人还发现，使用 60 % (摩尔)或 60 % (摩尔)以上的至少含有 50 % (摩尔)(甲基)丙烯酸的亲水性单体、在 pH5 以下且中和度低于 40 % (摩尔)的酸性条件下、将过硫酸盐和亚硫酸氢盐各 1 种以上组合使用作为引发剂使上述单体聚合，可以有效地制造分散能力、螯合能力、特别是耐凝胶性良好的低分子量的水溶性聚合物。

此外，本发明人还发现，使用 60 % (摩尔)以上至少含有 50 % (摩尔)(甲基)丙烯酸的亲水性单体、在 pH5 以下且中和度低于 40 % (摩尔)的酸性条件下，一面滴加上述单体一面进行聚合时，将单体滴加结束时的固体浓度设定为 40 % 以上，并且将重均分子量设定在 3000-15000 的范围内，可以有效地制造分散能力、螯合性能以及耐凝胶性俱佳的低分子量的水溶性聚合物，从而完成了本发明。

另外，本发明的第二个目的是，提供一种在高硬度水中的泥土分散能力高、而且钙离子捕捉能力也高的丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系的共聚物、其制造方法以及洗涤剂组合物。

旨在实现上述第二个目的的本发明的丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物，其特征是，在高硬度水中的泥土分散能力是 50 % 以上，钙离子捕捉能

力是 270mg CaCO_3/g 以上。另外，本发明的丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物的制造方法是在水性溶剂中、至少存在聚合引发剂的条件下，使含有丙烯酸(盐)和马来酸(盐)作为主要成分的单体成分聚合，制造丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物的方法，其特征是，单体成分、聚合引发剂、水性溶剂和
5 根据需要使用的其它原材料的用量应使聚合终止后的聚合物理论固体浓度达到 40 % (重量) 以上，丙烯酸(盐)的用量和马来酸(盐)的用量以摩尔比计算在 95-80/5-20 的范围内，作为聚合引发剂，(1)组合使用过硫酸盐和亚硫酸氢盐，和/或，(2)组合使用过氧化氢和多价金属离子。

本发明的其它目的、特点和优点，由下文中的说明可完全清楚。另外，
10 本发明的效益通过下面的说明也会明白。

发明的实施方案

首先，说明本发明的(甲基)丙烯酸系聚合物和丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物的物理性能即耐凝胶性、泥土分散能力和钙离子捕捉能力与洗涤剂组合物的洗涤效果的关系。

15 耐凝胶性是表示(甲基)丙烯酸系聚合物对于水中的硬度成分钙离子不凝胶化的程度、即(甲基)丙烯酸系聚合物可以保持水溶性的程度、和对下述泥土分散性能和钙离子捕捉性能作出贡献的指标。温度越高，聚合物的耐凝胶性差别越大。因此，耐凝胶性的测定是在水温 90 $^{\circ}\text{C}$ 的高温下进行。尤其是，在欧洲，通常使用 50 $^{\circ}\text{C}$ 以下的水进行洗涤，因此，耐凝胶性对于
20 评价洗涤剂组合物的高温洗涤效果是一个重要参数。

泥土分散能力是表示丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物使无机粒子的污垢即污泥分散的能力的指标。泥土分散能力越高，洗涤剂组合物将附着在纤维上的污泥剥下、使之分散并抑制分散的污泥重新附着到纤维上的效果就越好。泥土分散能力的测定是在室温下、水温 25 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行。因此，泥土分散能力是评价洗涤剂组合物在低温下的洗净效果的参数。
25

钙离子捕捉能力是表示丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物捕捉(螯合)钙离子等水的硬度成分的能力的指标。钙离子捕捉能力低时，洗涤剂组合物中的主剂的表面活性剂由于硬度成分的作用而凝胶化并沉淀，洗涤能力显著降低。

30 如上所述，在耐凝胶性、泥土分散能力和钙离子捕捉能力中，对于评价洗涤剂组合物在高温下的洗净效果来说，耐凝胶性是一个重要的参数，

而对于评价在低温下的洗净效果来说，泥土分散能力是重要的参数。本发明是为了获得在这些条件下使用的最适宜的洗涤剂组合物，对适合于该洗涤剂组合物的(甲基)丙烯酸系聚合物和丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物进行深入研究而得到的结果。

5 实施方式 1

下面详细说明本发明的一个实施方式，即，说明本发明的(甲基)丙烯酸系聚合物及其制造方法。

用于获得本实施方式的(甲基)丙烯酸系聚合物的单体组合物，是由第 1 单体(以下简称单体(I))和根据需要使用的第 2 单体(以下简称单体(II))所构成。

上述单体(I)使用(甲基)丙烯酸，单体(II)使用水溶性一乙烯不饱和单体。上述单体组合物中的单体(I)与单体(II)的含量比，优选的是，单体(I)50-100 % (摩尔)，单体(II)0-50 % (摩尔)的范围内，最好是，单体(I)70-100 % (摩尔)，单体(II)0-30 % (摩尔)的范围内。

15 作为上述单体(I)的(甲基)丙烯酸，具体地说可以使用丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的混合物。

作为上述单体(II)的水溶性一乙烯不饱和单体，具体地可以列举：用钠或钾等碱金属(一价金属)或碱土金属(二价金属)将上述单体(I)即(甲基)丙烯酸部分中和的盐或完全中和的盐；用氨或者一乙醇胺、三乙醇胺等有机胺类将(甲基)丙烯酸部分中和的盐或完全中和的盐；丁烯酸、 α -羟基丙烯酸等单乙烯的不饱和脂肪族一元羧酸；用碱金属或碱土金属将上述单乙烯不饱和一元羧酸部分中和的盐或完全中和的盐；用氨或者上述有机胺类将上述单乙烯的不饱和一元羧酸部分中和的盐或完全中和的盐；马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸等的单乙烯的不饱和脂肪族二羧酸；用碱金属或碱土金属将上述单乙烯的不饱和二羧酸部分中和的盐或完全中和的盐；用氨或上述有机胺类将上述单乙烯的不饱和二羧酸部分中和的盐或完全中和的盐；乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸、磺乙基(甲基)丙烯酸酯、磺丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基磺丙基(甲基)丙烯酸酯、磺乙基马来酰亚胺等具有磺基的单乙烯的不饱和单体；用碱金属或碱土金属将上述单乙烯的不饱和单体部分中和的盐或完全中和的盐；用氨或者上述有机胺类将上述单

乙烯的不饱和单体部分中和的盐或完全中和的盐； 3-甲基-2-丁烯-1-醇(普楞醇(prenol))、 3-甲基-3-丁烯-1-醇(异普楞醇(isoprenol))、 2-甲基-3-丁烯-1-醇(异戊二烯醇)、 2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、 聚乙二醇一(甲基)丙烯酸酯、 聚丙二醇一(甲基)丙烯酸酯、 聚乙二醇一异普楞醇醚、 聚丙二醇一异普楞醇醚、 聚乙二醇一烯丙醚、 聚丙二醇一烯丙醚、 丙三醇一烯丙醚、 α -羟基丙烯酸、 N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、 丙三醇一(甲基)丙烯酸酯、 乙烯醇等含有羟基的不饱和烃； (甲基)丙烯酰胺、 叔丁基(甲基)丙烯酰胺等酰胺系单体； 二甲氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、 二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺等的阳离子单体； (甲基)丙烯腈等腈系单体； (甲基)丙烯酰胺甲磷酸、 (甲基)丙烯酰胺甲磷酸甲酯、 2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙基磷酸等含磷单体等， 但不限于这些。

单体(II)， 可以根据需要从上述各化合物中适当选择 1 种或 2 种以上使用。 另外， 在上述化合物中， 特别优先选用单乙烯的不饱和脂肪族二羧酸、 具有磺基的单乙烯的不饱和单体、 以及选自它们的部分中和盐或完全中和盐中的 1 种或 2 种以上的化合物。

除了上述单体(I)和单体(II)之外， 作为其它的单体， 在单体组合物中还可以使用疏水性的化合物。 疏水性化合物， 具体可以列举(甲基)丙烯酸酯、 苯乙烯、 2-甲基苯乙烯、 醋酸乙烯酯等， 但不限于这些。 但是， 使用这类疏水性单体作为其它的单体时， 所得到的(甲基)丙烯酸系聚合物的耐凝胶性显著恶化， 因而应尽可能不使用它们。

在作为其它单体而添加上述疏水性单体的场合， 该疏水性单体的比例至少必须低于聚合反应系中单体总量的 40 % (摩尔)。 换言之， 上述单体(I)和单体(II)的总亲水性单体的比例必须达到聚合反应系中单体总量的 60 % (摩尔)以上。 上述疏水性单体的比例超过单体总量的 40 % (摩尔)时， 所得到的(甲基)丙烯酸系聚合物的耐凝胶性恶化， 不能得到本实施方式的耐凝胶性良好的(甲基)丙烯酸系聚合物。

在本实施方式中， 将上述单体(I)和单体(II)聚合时， 聚合反应系中使用的溶剂优选的是水溶性溶剂， 最好是水。 另外， 为了提高上述单体(I)和单体(II)在溶剂中的溶解性， 也可以适当添加对各单体的聚合不产生不利影响的有机溶剂。

上述有机溶剂， 具体地说， 可以选自甲醇、 乙醇、 异丙醇等低级醇，

二甲基甲酰胺等酰胺类，二乙醚、二噁烷等醚类中的 1 种或 2 种以上使用。

在本实施方式中，用于上述单体(I)和单体(II)聚合的引发剂系，可组合使用 1 种或 2 种以上的过硫酸盐，和 1 种或 2 种以上的亚硫酸氢盐。上述过硫酸盐和亚硫酸氢盐的添加比例，以重量比计算相对于过硫酸盐 1 来说，
5 亚硫酸氢盐在 0.5-5 的范围内为宜，优选的是 1-4 的范围。

相对于过硫酸盐 1 来说，亚硫酸氢盐少于 0.5 时，亚硫酸氢盐所产生的作用不明显。因此，在末端上不能定量地导入磺基，同时，所得(甲基)丙烯酸系聚合物的重均分子量也趋向于增大。

另一方面，相对于过硫酸盐 1 来说，亚硫酸氢盐超过 5 时，亚硫酸氢盐所产生的效果不随添加比增加，在聚合反应系中亚硫酸氢盐被白白地消耗。而且，亚硫酸氢盐在聚合反应系中被分解，产生二氧化硫气体。
10

上述过硫酸盐和亚硫酸氢盐的添加量，相对于 1 摩尔单体来说，过硫酸盐和亚硫酸氢盐的总量在 2-20g 范围内为宜，优选的是 6-15g 范围内。在该范围内添加过硫酸盐和亚硫酸氢盐时，在所得(甲基)丙烯酸系聚合物的末端可以定量地导入磺基。
15

上述过硫酸盐和亚硫酸氢盐的添加量过少时，在所得(甲基)丙烯酸系聚合物的末端不能定量地导入磺基，该聚合物的重均分子量往往提高。反之，添加量过多时，过硫酸盐和亚硫酸氢盐的效果与添加量不成比例，反而使所得(甲基)丙烯酸系聚合物的纯度降低，产生不利影响。

20 作为上述过硫酸盐，具体地可以列举过硫酸钠、过硫酸钾和过硫酸铵。另外，亚硫酸氢盐可以列举亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、亚硫酸氢铵。

如上述，在下面所述的酸性条件下、使用过硫酸盐和亚硫酸氢盐作为引发剂，将至少含有 50 % (摩尔)以上的单体(I)和 0-50 % (摩尔)范围内的单体(II)的单体组合物进行聚合，可以在本实施方式的(甲基)丙烯酸系聚合物的聚合物末端定量地导入磺基。因此，本实施方式的(甲基)丙烯酸系聚合物
25 不会由于钙等的金属盐而凝集，具有良好的耐凝胶性。关于耐凝胶性的评述参见下文。

以往，具有耐凝胶性的聚合物，即使在低分子量的聚合物中，其分子量也是特别小的。即，为了获得良好的耐凝胶性，必须使低分子量的聚合物的分子量进一步减小。但是，分子量过小的聚合物不能适合于分散剂和水垢防止剂、洗涤剂助剂等用途。
30

与此相反，本实施方式的(甲基)丙烯酸系聚合物在其制造过程中、可以在聚合物末端定量地导入磺基。因此，上述(甲基)丙烯酸系聚合物虽然是低分子量的聚合物，但与以往的具有耐凝胶性的聚合物相比，不仅分子量较大，而且具有良好的耐凝胶性，因而可以用于分散剂和水垢防止剂、洗涤剂助剂等用途。

另外，可以定量地导入磺基这一点表明，过硫酸盐和亚硫酸氢盐作为引发剂发挥了非常好的作用。因此，不需要在聚合反应系中添加过量的引发剂，可以抑制聚合物制造成本增大，提高制造效率。

另外，在引发剂系中添加亚硫酸氢盐可以抑制所得到的聚合物的分子量提高到超过必要程度。因此，在聚合反应系中添加亚硫酸氢盐，可以以良好的效率制造低分子量的聚合物。

另外，作为本实施方式的(甲基)丙烯酸系聚合物及其制造方法中所使用的引发剂系，可以使用上述过硫酸盐和亚硫酸氢盐的组合物，但不限于该组合物，只要是可以导入磺基、能一步聚合低分子量的聚合物的引发剂系都可以使用。

上述单体(I)和单体(II)聚合时，反应温度在90℃以上，优选的是在水性溶剂中的该溶剂沸点附近的温度。对于压力没有特别的限制，可以在常压(大气压)、减压或加压等任意压力下进行。

上述单体(I)和单体(II)的聚合反应是在酸性条件下进行，具体地是在pH5以下并且中和度低于40%(摩尔)。聚合所使用的单体只有上述单体(I)时，中和度在20%(摩尔)以下为宜，优选的是10%(摩尔)以下。另外，使用上述单体(I)和单体(II)进行聚合时，可以在开始将该单体(II)的一部分或全部装入，此时的聚合反应中的中和度优选的是在30%(摩尔)以下，最好是5%(摩尔)以上、30%(摩尔)以下的范围内。

以往，在pH5以上并且中和度高于40%(摩尔)的条件下进行聚合反应时，随着聚合的进行，聚合反应系的水溶液的粘度明显上升。因此，所得聚合物的分子量增大到必要程度以上，不能得到低分子量的聚合物。但是，在pH5以下并且中和度低于40%(摩尔)的条件下进行聚合，聚合反应系的水溶液的粘度不会上升，可以制造低分子量的聚合物。而且，与以往相比可以在高浓度条件下进行聚合反应，因而大幅度提高制造效率。

特别是，采用本实施方式的聚合物制造方法，通过在上述酸性条件下

进行聚合反应，可以以高浓度、一步进行聚合。因此，可以省略以往的制造方法中在某些场合必不可少的浓缩工序。因此，可以大幅度提高(甲基)丙烯酸系聚合物的生产效率，抑制制造成本增大。

5 另外，如上所述，使单体(I)和单体(II)共聚时，根据各单体的反应性，最佳的中和度范围是5%(摩尔)以上、30%(摩尔)以下。在中和度处于上述范围内的条件下，可以使单体(I)和单体(II)的共聚达到最佳。

10 另外，在本实施方式的聚合物制造方法中，由于是在酸性条件下进行聚合，因此，在聚合结束后可以适当添加诸如氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物，氢氧化钙、氢氧化镁等碱土金属氢氧化物，氨，一乙醇胺，二乙醇胺、三乙醇胺等有机胺类等碱成分来设定所得(甲基)丙烯酸系聚合物的中和度。上述碱成分可以只用1种，也可以使用2种以上的混合物。

另外，可以将以往用完全中和方式或部分中和方式得到的(甲基)丙烯酸盐系聚合物，通过脱盐处理来设定中和度，但这种作法由于增加了脱盐工序，使制造工序更复杂，同时还使制造成本提高，因而不实用。

15 聚合时，上述单体(I)、单体(II)以及作为引发剂的过硫酸盐和亚硫酸氢盐可以在规定的滴加时间内、分别连续地滴加到水性溶剂中，滴加时间以30分钟-240分钟的范围为宜，最好是45分钟-180分钟的范围。另外，单体(II)可以在开始加入一部分或全部。

20 滴加时间在30分钟以下时，作为引发剂系添加的过硫酸盐和亚硫酸氢盐的作用不能有效地发挥。因而，对于所得(甲基)丙烯酸系聚合物来说，末端上不能定量地导入磺基，该聚合物的重均分子量往往较高。反之，滴加时间超过240分钟时，(甲基)丙烯酸系聚合物的生产率显著恶化，也不可取。

25 在滴加上述各成分时，滴加速度没有特别的限制，例如，从滴加开始到结束滴加速度是衡定的，或者也可以是，根据需要滴加速度随着时间的延续而改变。但是，上述各成分的滴加应使滴加结束后聚合反应系中的固体成分的浓度、即单体的聚合固体浓度达到40%以上。即，只要聚合结束时的固体浓度达到40%以上即可。

30 如上所述，在聚合反应系中固体浓度高时，在以往的方法中，伴随着聚合反应的进行，反应溶液的粘度明显升高，所得聚合物的分子量也大幅度提高。而本实施方式中，由于聚合反应是在酸性条件下(pH5以下并且中和度低于40%(摩尔))进行，因而可以抑制伴随聚合反应的进行而产生的反

应溶液粘度升高。因此，即使在高浓度条件下进行聚合反应，也能得到低分子量的聚合物，可以大幅度提高聚合物的制造效率。

5 所得(甲基)丙烯酸系聚合物的重均分子量是在 3000 到 15000 的范围内，优选的是 3000-10000 的范围内。重均分子量在上述范围内时，上述(甲基)丙烯酸系聚合物可以最有效地发挥分散能力、螯合能力和耐凝胶性等各种性能。

10 通常，分散剂和水垢防止剂等中使用的低分子量的水溶性聚合物的分子量是 1000 以上时，该水溶性聚合物的分子量越小(即分子量越接近 1000)，分散能力和耐凝胶性越高。另一方面，该水溶性聚合物的分子量越大，螯合能力越高。因此，以往的水溶性聚合物难以全面地提高分散能力、螯合能力和耐凝胶性这三个性能。

15 与此相反，上述(甲基)丙烯酸系聚合物由于在末端导入了磺基，因此即使分子量较大，上述分散能力和耐凝胶性也很好。特别是，考虑到分子量较大，上述耐凝胶性相对来说显示出非常好的性能。因此，本实施方式的(甲基)丙烯酸系聚合物，仅显示出与以往的具有同等分子量的(甲基)丙烯酸系聚合物相同的螯合性能，而且还显示出高的分散能力和非常好的耐凝胶性。

20 另外，在制造以往的显示耐凝胶性的低分子量的水溶性聚合物时，添加到聚合反应系中的引发剂的数量必须比制造高分子量的聚合物的场合要多。而本实施方式的(甲基)丙烯酸系聚合物由于其分子量比较大，可以抑制添加到聚合反应系中的引发剂量的增加。因此，本实施方式的(甲基)丙烯酸系聚合物的制造方法与以往的显示耐凝胶性的水溶性聚合物的制造方法相比，成本较低。

25 上述耐凝胶性，在本实施方式中是作为耐凝胶能力 Q 值计算并进行评价的。耐凝胶能力 Q 值是根据聚合物的凝胶化度和重均分子量、按下面的公式计算的：

$$Q = \text{凝胶化度} \times 10^5 / \text{重均分子量}$$

本实施方式的(甲基)丙烯酸系聚合物的上述耐凝胶能力 Q 值达到 2.0 以下。耐凝胶能力 Q 值在该范围内时，显示出非常好的耐凝胶性。

30 作为上式中的凝胶化度的测定方法，可以使用以往公知的测定聚合物的凝胶化程度的方法。例如，在缓冲液中添加本实施方式的(甲基)丙烯酸系

聚合物的低浓度水溶液(例如 1 % (重量))和氯化钙水溶液并进行混合, 制成试验液, 将该试验液在一定的温度下、静置一定的时间(例如 90 °C、1 小时), 然后在紫外线(UV)波长范围内测定该试验液的吸光度, 可以测得凝胶化度。

- 5 即, 本实施方式的(甲基)丙烯酸系聚合物是将 50-100 % (摩尔)(甲基)丙烯酸和必要时使用的 0-50 % (摩尔)的能与(甲基)丙烯酸共聚的水溶性单乙烯的不饱和单体在水溶液中聚合而形成的聚合物, 其末端上具有磺基, 同时, 按下式定义的耐凝胶能力 Q 值低于 2.0。

$$Q = \text{凝胶化度} \times 10^5 / \text{重均分子量}$$

- 10 如上所述, 本实施方式的(甲基)丙烯酸系聚合物, 其末端具有磺基, 同时具有高的耐凝胶性。因此, 虽说是低分子量的聚合物, 但与以往的具有耐凝胶性的聚合物相比, 分子量较大, 上述聚合物由于末端的磺基的作用, 使分散性能和螯合性能提高, 同时具有更高的耐凝胶性(高于上述以往的聚合物的良好的耐凝胶性)。结果, 上述聚合物可以适合于用作无机颜料的分散剂或水垢防止剂、洗涤剂助剂等。

本实施方式的(甲基)丙烯酸系聚合物的制造方法是, 使用 60 % (摩尔)以上含有 50 % (摩尔)以上(甲基)丙烯酸的亲水性单体, 同时, 将该单体进行聚合反应时的 pH 值在 5 以下并且中和度低于 40 % (摩尔), 另外, 将过硫酸盐和亚硫酸氢盐各 1 种以上组合使用作为引发剂系。

- 20 另外, 本实施方式的(甲基)丙烯酸系聚合物的制造方法是, 使用 60 % (摩尔)以上含有 50 % (摩尔)以上(甲基)丙烯酸的亲水性单体, 同时, 将该单体进行聚合反应时的 pH 值在 5 以下并且中和度低于 40 % (摩尔), 另外, 聚合反应终止时的固体浓度是 40 % 以上, 所得聚合物的重均分子量在 3000-15000 范围内。

- 25 采用该方法, 可以抑制聚合反应系的水溶液的粘度升高, 良好地制造低分子量的聚合物。而且, 由于可以在比以往高的浓度条件下进行聚合反应, 因而制造效率大幅度提高。

- 另外, 本实施方式的(甲基)丙烯酸系聚合物的制造方法是, 将过硫酸盐和亚硫酸氢盐至少各 1 种组合使用作为引发剂系, 在酸性条件下(pH5 以下并且中和度低于 40 % (摩尔))使含有(甲基)丙烯酸的亲水性单体聚合。

- 30 这样, 可以在所得(甲基)丙烯酸系聚合物中定量地导入磺基。而且, 可

以定量地导入磺基表明，过硫酸盐和亚硫酸氢盐作为引发剂发挥了良好的作用。因此，不需要在聚合反应系中添加过量的引发剂，抑制了聚合物制造成本的提高，可以提高制造效率。

5 另外，聚合反应结束时的固体浓度高的话，就可以以高浓度、一步进行聚合。因此，可以省略以往的制造方法中有时必不可少的浓缩工序。因此，可以大幅度提高(甲基)丙烯酸系聚合物的生产率，还可以防止制造成本增大。

此时，优选的是，聚合反应结束时的聚合固体浓度在 40 % 以上，同时所得聚合物的重均分子量在 3000-15000 的范围内。

10 这样，可以高效率地制造不仅分散性能和整合性能很好、而且耐凝胶性也很好的(甲基)丙烯酸系聚合物(低分子量的聚合物)，即，可以大幅度地提高该聚合物的制造效率。因此，可以以高的品质和低的成本制造适合用于无机颜料的分散剂和水垢防止剂、洗涤剂助剂等的聚合物。另外，可以抑制添加到聚合反应系中的引发剂量的增加，与以往的聚合物相比可以降低成本。

15 此外，本实施方式的(甲基)丙烯酸系聚合物的制造方法是，将过硫酸盐和亚硫酸氢盐各 1 种以上组合使用时，在过硫酸盐的重量比为 1 时，亚硫酸氢盐的用量以重量比计算在 0.5-5 的范围内，同时，在聚合反应系中添加的过硫酸盐和亚硫酸氢盐的总量每 1 摩尔单体相当于 2-20g 范围内。

20 这样，在上述规定量的引发剂系中，不仅过硫酸盐而且亚硫酸氢盐的添加量都在上述范围内，可以抑制所得聚合物的分子量超过必要的程度。因此，在聚合反应系中添加亚硫酸氢盐，可以高效率地制造低分子量的聚合物。

实施方式 2

25 下面详细说明本发明的另一实施方式，即说明本发明的丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物、其制造方法以及洗涤剂组合物。

本实施方式的丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物，在高硬度水中的泥土分散能力是 50 % 以上，钙离子捕捉能力是 270mg CaCO_3/g 以上。在高硬度水中的泥土分散能力优选的是 55 % 以上，最好是 60 % 以上。在高硬度水中的泥土分散能力越高越好，但是，要想得到超过 90 % 的共聚物，可能会导致生产效率降低或者成本提高。钙离子捕捉能力优选的是 300mg CaCO_3/g

以上。钙离子捕捉能力越高越好，但是，要想得到超过 450mg CaCO_3/g 的共聚物，可能会导致生产效率降低或生产成本提高。本实施方式中的“在高硬度水中的泥土分散能力”和“钙离子捕捉能力”是按下面的实施例中所述的测定方法测定的。

- 5 在高硬度水中的泥土分散能力和钙离子捕捉能力两者俱佳的共聚物是以往所没有的新的共聚物。特别是“在高硬度水中的泥土分散能力”是经过本发明人研究而发现的新的指标，其数值是不能根据以往公知的指标即“在低硬度水(换算成碳酸钙为 20-50ppm)中的泥土分散能力”预测出来的。即使是“在低硬度水中的泥土分散能力”大体相同的共聚物，用“在高硬
- 10 度水中的泥土分散能力”这一更严格的条件进行比较时，往往可以发现显著的差别。本实施方式的共聚物，不仅“在高硬度水中的泥土分散能力”良好，而且“钙离子捕捉能力”也显示出很高的数值，具有全面综合平衡的良好洗净能力。

- 本实施方式的共聚物，从高硬度水中的泥土分散能力的角度考虑，最
- 15 好是共聚物中的马来酸(盐)单位(以下有时称为 MA)的比例(摩尔%)与该共聚物的重均分子量(以下有时称为 Mw)的乘积($\text{MA} * \text{Mw}$)是 150000 以下，并且重均分子量是 20000 以下。这是因为，随着马来酸(盐)单位的比例增大，或者随着分子量增大，钙离子捕捉能力升高，泥土分散能力降低。另外，马来酸(盐)单位的比例提高时，重均分子量的上限的制约更加严格。举例来
- 20 说，MA 在 7.5 % (摩尔)以下时，Mw 应在 20000 以下，MA 在 10 % (摩尔)时，Mw 在 15000 以下为宜，MA 为 15 % (摩尔)时，Mw 在 10000 以下为宜。

- 另外，为了兼顾在高硬度水中的泥土分散能力和钙离子捕捉能力，本
- 实施方式的共聚物中的丙烯酸(盐)单位与马来酸(盐)单位的摩尔比在 95-
- 25 80/5-20 为宜，优选的是 90-85/10-15。马来酸(盐)单位低于上述范围时，钙离子捕捉能力低下，反之，丙烯酸(盐)单位低于上述范围时，在高硬度水中的泥土分散能力低下。

 另外，上述共聚物中的马来酸(盐)单位的比例以及丙烯酸(盐)单位与马来酸(盐)单位的摩尔比可以通过装料比例进行控制。

- 30 因此，为了得到本实施方式的共聚物，最好是使用含有较低比例马来酸(盐)(换言之，含有高比例的丙烯酸(盐))的单体成分，并且采用重均分子

量不会太大的方法进行聚合。另外，从高硬度水中的泥土分散能力的角度考虑，聚合物的分子量分布窄一些为好，这一点应当留意。以往，在想要兼顾低硬度水中的泥土分散能力和钙离子捕捉能力的场合，主要着眼于钙离子捕捉能力，因而使用含马来酸(盐)较多的单体成分。由于马来酸(盐)反应性低，因而一般是以较高的聚合浓度(聚合结束后的聚合物理论固体浓度)进行聚合，结果，得到分子量较低的聚合物。但是，将同一方法直接用于含丙烯酸(盐)较多的单体成分时，由于丙烯酸(盐)与马来酸(盐)不同，反应性非常高，因而以高浓度进行聚合时，得到分子量非常高的聚合物。反之，以低浓度进行聚合时，虽然得到低分子量的聚合物，但分子量分布很宽，因而在高硬度水中的泥土分散能低劣。

即，为了得到本实施方式的共聚物，必须对聚合条件加以严格的限制，本发明人经过深入研究，研制出下面所述的制造方法。下面说明本实施方式的制造方式。

在本实施方式的制造方法中，作为单体成分，使用含有丙烯酸(盐)和马来酸(盐)作为主要成分的单体。在本实施方式中，所述的主要成分是指在单体成分中丙烯酸(盐)和马来酸(盐)的总量所占的比例是85%(摩尔)以上，优选的是90%(摩尔)以上，最好是95%(摩尔)以上。

丙烯酸(盐)可以是丙烯酸、丙烯酸盐中的任意一种，也可以是它们的混合物，优选的是丙烯酸。丙烯酸盐可以举出：丙烯酸钠、丙烯酸钾等丙烯酸碱金属盐，丙烯酸铵或者用一乙醇胺或三乙醇胺等有机胺完全中和丙烯酸的盐等。丙烯酸(盐)应采用滴加方式将其70%(重量)以上、优选的是90%(重量)以上、最好是全量滴加到反应器中。

另外，如下面所述，将过硫酸盐和亚硫酸氢盐组合使用作为聚合引发剂时，滴加结束时的中和度相对于丙烯酸与马来酸的总量来说在15%(摩尔)以下为宜，优选的是10%(摩尔)以下。将过氧化氢和多价金属离子组合使用作为聚合引发剂时，滴加结束时的中和度相对于丙烯酸与马来酸的总量来说在30%(摩尔)以下为宜，优选的是20%(摩尔)以下。中和可以在供给反应器之前预先进行，也可以通过将酸和碱分别供给反应器，在反应器内进行。

马来酸(盐)可以是马来酸酐、马来酸、马来酸盐中的任意一种，也可以是它们的二种以上的混合物。所述的马来酸盐可以列举：用钠或钾等碱金属将马来酸(酐)部分中和的盐或完全中的盐，即马来酸的一或二碱金属盐；

马来酸的一或二铵，或者用一乙醇胺或三乙醇胺等有机胺类将马来酸(酐)部分中和的盐或完全中和的盐等。马来酸(盐)应在开始将其 50 % (重量)以上、优选的是 80 % (重量)以上、最好是全量装入反应器中。

5 另外，如下面所述，将过硫酸盐和亚硫酸氢盐组合使用作为聚合引发剂时，马来酸的中和度在 5-30 % (摩尔)范围内为宜，优选的是 10-25 % (摩尔)范围内。将过氧化氢和多价金属离子组合使用作为聚合引发剂时，马来酸的中和度是任意的，优选的是 10-50 % (摩尔)范围内。中和可以在供给反应器之前预先进行，也可以通过将酸和碱分别供给反应器，在反应器内进行。

10 丙烯酸(盐)和马来酸(盐)的用量，必须使丙烯酸(盐)与马来酸(盐)的摩尔比为 95-80/5-20，优选的是 90-85/10-15。马来酸(盐)的用量低于上述范围时，钙离子捕捉能力下降，另一方面，丙烯酸(盐)的用量低于上述范围时，在高硬度水中的泥土分散能力下降。

15 在本实施方式中，作为单体成分，在不损害本发明效果的范围内可以含有丙烯酸(盐)和马来酸(盐)以外的单体。这样的单体只要是能与丙烯酸(盐)和马来酸(盐)共聚即可，可以列举例如：甲基丙烯酸；用钠或钾等碱金属(1价金属)或碱土金属(2价金属)将甲基丙烯酸部分中和的盐或完全中和的盐；用氨、或者一乙醇胺或三乙醇胺等有机胺类将甲基丙烯酸部分中和的盐或完全中和的盐；上述实施方式中作为单体(II)例示的各种单体，即单乙

20 烯的不饱和脂肪族一元羧酸及其部分中和盐或完全中和盐；单乙烯的不饱和脂肪族二羧酸及其部分中和盐或完全中和盐；具有磺基的单乙烯的不饱和单体及其部分中和盐或完全中和盐；含有羟基的不饱和烃；酰胺系单体；阳离子性单体；腈系单体；含磷单体等，但并不限于这些。这些单体可以根据需要从上述化合物中适当选择 1 种或 2 种以上进行使用。

25 本实施方式的制造方法中，作为聚合引发剂，必须(1)组合使用过硫酸盐和亚硫酸氢盐，和/或(2)组合使用过氧化氢和多价金属离子。过硫酸盐、亚硫酸氢盐、过氧化氢和多价金属离子中的任一种与其它化合物(偶氮系化合物、有机过氧化物等)一起作为聚合引发剂是已经公知的，但根据本发明人的见解，只有在组合使用过硫酸盐和亚硫酸氢盐、和/或组合使用过氧化

30 氢和多价金属离子的场合，才能得到实现本发明目的即在高硬度水中的泥土分散能力达到 50 % 以上，钙离子捕捉能力在 270mg CaCO_3/g 以上的共聚物。分别单独使用过硫酸盐、亚硫酸氢盐、过氧化氢或多价金属离子时，

或与其它化合物组合使用(例如空气与亚硫酸氢盐组合使用等)时,或者按上述以外的组合使用上述化合物(例如过硫酸盐与过氧化氢组合使用)时,均不能得到本发明的聚合物。但是,在不损害本发明效果的范围内,可以将过硫酸盐和亚硫酸氢盐与其它的聚合引发剂组合使用,或者将过氧化氢和多价金属离子与其它聚合引发剂组合使用。

首先,说明将过硫酸盐和亚硫酸氢盐组合使用作为聚合引发剂的情况。过硫酸盐可以使用过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵等,可以使用其中的1种或2种以上。亚硫酸氢盐可以使用亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、亚硫酸氢铵等,可以使用其中的1种或2种以上。

过硫酸盐的用量与亚硫酸氢盐的用量之比,以重量比计算在1/0.5-1/5的范围内为宜,优选的是1/1-1/2的范围内。过硫酸盐的用量低于上述范围时,分子量往往会增大,亚硫酸氢盐的用量低于上述范围时,分子量的分布趋向变宽。

相对于1摩尔单体成分来说,过硫酸盐和亚硫酸氢盐的总用量在5-15g的范围内为宜,优选的是10-15g范围内。其总用量低于上述范围时,往往会使分子量增大,分子量分布加宽,总用量高于上述范围时,往往也没有相应的效果。

最好是过硫酸盐和亚硫酸氢盐一起,采用滴加方式将其80%(重量)以上,优选的是将总量滴加入反应器中。通过滴加供给的过硫酸盐和亚硫酸氢盐的量低于80%(重量)时,即,20%(重量)以上是开始加入时,这些过硫酸盐和亚硫酸氢盐在聚合反应中不能得到有效的利用,在开始阶段容易发生分解。另外,过硫酸盐和亚硫酸氢盐的滴加时间,与单体成分的滴加时间相比,其时间在前后20分钟的范围内为宜,优选的是在10分钟的范围内。

其次,说明将过氧化氢和多价金属离子组合使用作为聚合引发剂的情况。相对于1摩尔单体成分来说,过氧化氢的用量在5-15g的范围内为宜,优选的是8-12g范围内。过氧化氢的用量低于上述范围时,往往会使分子量增大,分子量分布加宽,过氧化氢的用量高于上述范围时,往往也没有相应的添加效果。

优选的是,采用滴加方式将过氧化氢的80%(重量)以上,最好是将全量滴加入反应器中。通过滴加供给的过氧化氢的量低于80%(重量)时,即,20%(重量)以上是开始加入时,过氧化氢在聚合反应中不能得到有效的利

用，在开始阶段容易发生分解。另外，过氧化氢的滴加时间，与单体成分的滴加时间相比，最好是提前 20 分钟以上结束。

多价金属离子可以使用铁离子(Fe^{2+} 、 Fe^{3+})、钒离子(V^{2+} 、 V^{3+} 、 VO^{2+})、铜离子(Cu^{2+})中的 1 种或 2 种以上，优先选用铁离子。多价金属离子的供给方式没有特别的限制，可以使用在聚合反应系内离子化的金属和/或金属化合物。作为金属化合物可以列举例如：三氯氧钒、三氯化钒、草酸钒、硫酸钒、钒酸酐、偏钒酸铵、硫酸铵钒($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铵亚钒($(\text{NH}_4)\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、醋酸铜(II)、溴化铜(II)、双(乙酰基乙酸)铜(II)、氯化高铜、碳酸铜、柠檬酸铜(II)、甲酸铜(II)、氢氧化铜(II)、油酸铜(II)、马来酸铜、磷酸铜、硫酸铜(II)、乙酰基乙酸铁、柠檬酸铁铵、草酸高铁铵、硫酸亚铁铵(莫尔盐)、硫酸铁铵、柠檬酸铁、富马酸铁、马来酸铁、乳酸亚铁、硝酸铁、五羰基铁、磷酸铁、焦磷酸铁等水溶性金属盐；五氧化钒、氧化铜(II)、氧化亚铁、氧化铁等金属氧化物；硫化铜(II)、硫化铁等金属硫化物。

多价金属离子即上述金属和/或金属化合物，最好是在开始将其 80 % (重量)以上、优选的是将全量装入反应器中。多价金属离子的用量，相对于反应溶液的总量来说是 5-500ppm，优选的是 10-400ppm。多价金属离子的用量低于上述范围时，过氧化氢的分解效率变差，多价金属离子的用量高于上述范围时，会导致着色，并且也难于呈现其添加效果。

作为聚合溶剂使用水性溶剂，优选的是含水 80 % (重量)以上、有机溶剂 20 % (重量)以下的水性溶剂，特别是水。水性溶剂中使用的有机溶剂，具体地可以从甲醇、乙醇、异丙醇等低级醇、二甲基甲酰胺等酰胺类、二乙醚、二噁烷等醚类中适当选择 1 种或 2 种以上使用。

在本实施方式中，上述单体成分、聚合引发剂、水性溶剂以及根据需要使用的其它原料，其用量必须使聚合结束后的聚合物理论固体浓度达到 40 % (重量)以上。该理论固体浓度低于 40 % (重量)时，分子量分布往往较宽。该理论固体浓度可以通过开始供给和通过滴加供给到反应器中的各原料的重量来调节。例如，在将丙烯酸或马来酸(酐)和氢氧化钠等碱分别供给反应器，在反应器内进行中和的场合，还必须考虑中和所生成的水。

至于聚合条件，反应温度在 80 °C 以上为宜，最好是在水性溶剂的沸点附近的温度。压力没有特别的限制，可以是常压(大气压)、减压或加压中的任何一种压力下进行。另外，如上所述，将过硫酸盐和亚硫酸氢盐组合使

用作聚合引发剂时，聚合时的 pH 在 5 以下为宜，最好是 4 以下。聚合时的 pH 大于 5 时，分子量容易增大，因而不可取。

本发明的丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物在高硬度水中的泥土分散能力高，钙离子捕捉能力也高。因此，含有该共聚物和表面活性剂的本发明的洗涤剂组合物具有非常好的洗净能力。上述共聚物在洗涤剂组合物中所占的配比在 0.1-20 % (重量) 范围内为宜，优选的是 0.5-15 % (重量) 的范围内。表面活性剂在洗涤剂组合物中的配比以 5-70 % (重量) 为宜，优选的是 20-60 % (重量)。

作为表面活性剂可以使用阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂和阳离子表面活性剂中的任一种。阴离子表面活性剂可以列举：烷基苯磺酸盐、烷基或链烯基醚硫酸盐、烷基或链烯基硫酸盐、 α -烯炔磺酸盐、 α -磺基脂肪酸或其酯盐、链烷磺酸盐、饱和或不饱和的脂肪酸盐、烷基或链烯基醚羧酸盐、氨基酸型表面活性剂、N-酰基氨基酸型表面活性剂、烷基或链烯基磷酸酯或其盐。非离子表面活性剂可以列举：聚氧烯基烷基或链烯基醚、聚氧乙烯基烷基苯醚、高级脂肪酸烷醇酰胺或其环氧化物加成物、蔗糖脂肪酸酯、烷基糖苷、脂肪酸甘油一酯、烷基胺氧化物。两性表面活性剂可以列举羧基型或磺基甜菜碱型两性表面活性剂。阳离子表面活性剂可以列举季铵盐。

在本发明的洗涤剂组合物中，可以根据需要配入酶、碱助洗剂、螯合助洗剂、再附着防止剂、萤光剂、漂白剂、香料等洗涤剂组合物中常用的成分。

采用本实施方式，可以提供在高硬度水中的泥土分散能力高，而且钙离子捕捉能力也高的丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物。因此，使用该共聚物的洗涤剂组合物在美国和中国等水的硬度非常高的地区也能发挥良好的洗净能力。

本发明的丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物，除了用作洗涤剂组合物之外，还可以用来作为无机颜料分散剂、水处理剂和纤维处理剂等。

实施例、比较例

下面通过实施例和比较例对上述实施方式 1 的(甲基)丙烯酸系聚合物及上述实施方式 2 的丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物、即对本发明进行详细的说明，但本发明不受这些实施例的限制。另外，实施例和比较例中所述的“%”表示“重量%”，“份”表示“重量份”。

另外，本发明的(甲基)丙烯酸系聚合物及丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物的各种物理性质，即重均分子量、耐凝胶性能、末端磷基、钙离子捕捉能力以及在高硬度水和低硬度水中的泥土分散能力，是按下面所述的方法测定或定量的。

5 [重均分子量]

(甲基)丙烯酸系聚合物和丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物的重均分子量(以下简称 Mw)是采用 GPC(凝胶渗透色谱法)测定的。GPC 柱使用“昭和电工株式会社制：商品名 GF-7MHQ”。流动相使用在 34.5g 磷酸氢二钠·12 水合物和 46.2g 磷酸二氢钠·2 水合物中添加离子交换水(下文中有时称为
10 纯水)，使总量达到 5000g，然后用 0.45 μ m 的膜滤器过滤而得到的水溶液。其中所使用的试剂都是特级试剂。另外，以下的凝胶化度测定及各实施例中使用的试剂也全部采用特级试剂。检测仪器使用“ウオーターズ”制的 481 型(检测波长 UV：214nm)。泵使用“株式会社日立制作所制：商品名 L-7110”。流动相的流量为 0.5ml/分，温度为 35℃。校正曲线是使用创和
15 科学制的聚丙烯酸钠标准样品制成。

[耐凝胶性能]

耐凝胶性能的测定按下述方法进行。首先，在凝胶化度的测定中，制备硼酸缓冲溶液、氯化钙水溶液和 1% 聚合物溶液。硼酸缓冲液是在 7.42g 硼酸、1.75g 氯化钠和 7.63g 硼酸钠·10 水合物中添加纯水，使总量达到
20 1000g 而得到的溶液。氯化钙水溶液是在 0.735g 氯化钙·2 水合物中添加纯水，使总量达到 2500g 而得到的水溶液。1% 聚合物水溶液使用将本发明的聚合物用纯水稀释成 1% 的水溶液。

接着，将上述各溶液按规定顺序和规定的量装入 500ml 的高烧杯中。所述的规定顺序和规定的量是，首先装入 250ml 纯水，其次装入 10ml 硼酸
25 缓冲液，第 3 装入 5ml 1% 聚合物水溶液，最后装入 250ml 氯化钙水溶液。

对接上述顺序装入的各溶液进行混合，使本发明的聚合物凝胶化，作为试验液。在装入试验液的高烧杯上盖上盖子，把该高烧杯放在预先调节至 90℃ 的恒温槽中静置 1 小时，1 小时后，立即将试验液装入 5cm 的石英测定皿中，测定其 UV 波长 380nm 处的吸光度 a。

30 另外，在作为上述试验液装入的 4 种成分中，将 250ml 氯化钙水溶液换成 250ml 纯水，作为空白溶液。对该空白溶液进行与上述试验液同样的操作，测定其 UV 波长 380nm 处的空白溶液的吸光度(空白值)b。然后根据

上述吸光度 a 和空白试验值 b ，按下式计算凝胶化度。

$$\text{凝胶化度} = a - b$$

然后，用该凝胶化度按下式计算耐凝胶化性能 Q 值

$$Q = \text{凝胶化度} \times 10^5 / M_w$$

5 [末端磺基]

末端磺基的定量按下述方法进行。首先，测定以水溶液状态得到的本发明(甲基)丙烯酸系聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ (D_2O 溶剂)。结果测出例如用过硫酸钠(NaPS)单独进行聚合反应时观察不到的、由磺基产生的亚甲基氢的峰(2.4ppm 附近)和由磺基产生的次甲基氢的峰(3.0ppm 附近)。

10 计算出这些峰和聚丙烯酸钠的主链中的亚甲基氢和次甲基氢(约 1-2.2ppm 附近)的总的峰的积分比，测定各实施例中得到的(甲基)丙烯酸系聚合物的末端磺基的量。另外，下述实施例 1-6 中的亚硫酸氢钠(SBS)和丙烯酸(AA)的装料摩尔比是 $\text{SBS}/\text{AA} = 1/13$ 。

[钙离子捕捉能力]

15 首先，按下面所述制备钙离子标准水溶液(校正曲线用水溶液)。即，使用氯化钙·2 水合物，制备 Ca^{2+} 离子为 0.01 摩尔/L、0.001 摩尔/L、0.0001 摩尔/L 的水溶液各 50ml。然后，用氢氧化钠 4.8 % 水溶液将这些水溶液调至 pH9-11，然后在各水溶液中添加 1ml 4 摩尔/L 氯化钾水溶液。

20 接着，制备测试样品的水溶液。即称量 10mg(按固体换算)的聚合物(调节至 pH7)，将其装入 100ml 的烧杯中，添加用氯化钠·2 水合物制备的 0.001 摩尔/L 的钙离子水溶液 50ml，用搅拌器搅拌均匀。然后用氢氧化钠 4.8 % 水溶液将上述水溶液调节至 pH9-11，然后在该水溶液中添加 1ml 4 摩尔/L 氯化钾水溶液。

25 测定是使用“オリオン公司制的离子分析器-EA920”，通过“オリオン公司制的钙离子电极 93-20”进行的。

根据校正曲线和测试样品(聚合物)的测定值，求出测试样品所捕捉的钙离子量，用碳酸钙换算的 mg 数表示每 1g 聚合物固体的捕捉量，用该值作为钙离子捕捉能力值。

[在高硬度水中的泥土分散能力]

30 首先，在 67.56g 甘氨酸、52.6g 氯化钠和 60ml 1N NaOH 中添加离子交换水，使总量达到 600g，制备甘氨酸缓冲溶液，接着，称量 0.3268g 氯化钙·2 水合物和 60g 上述甘氨酸缓冲溶液，添加离子交换水使总量达到

1000g，制得分散液。另外，制备按固体换算为 0.1 % 聚合物(调节至 pH7)的水溶液。

随后，在试管中装入 JIS 试验用粉末 1, 8 种(关东ローム，微粒：日本粉体工业技术协会)0.3g 的泥土，添加 27g 上述分散液和 3g 上述聚合物水溶液。此时，试验液的钙浓度换算成碳酸钙是 200ppm。

用パラフィルム(商品名)将试管密封，轻轻摇动，使泥土分散到试验液中，然后上下摇动 20 次。将该试管放在太阳不能直接照射的地方，静置 20 小时，然后用球形吸管采集 5ml 试验液的上清液。

用 UV 分光光度计测定该上清液在波长 380nm、1cm 的测定皿中的透光率(T %)。然后，从 100 中减去该透光率，以所得数值(%)作为在高硬度水中的泥土分散能力(浊度)。

[在低硬度水中的泥土分散能力]

在上述高硬度水中的泥土分散能力测定方法中，把制备分散液时的氯化钙·2 水合物的添加量改为 0.0817g(换算成碳酸钙是 50ppm)，除此之外与高硬度水中的泥土分散能力测定方法同样操作，测定透光率(T %)。从 100 中减去该透光率，以所得数值(%)作为低硬度水中的泥土分散能力(浊度)。

下面，说明上述实施方式 1 的(甲基)丙烯酸系聚合物的具体的实施例 1-6。

实施例 1

在配备有回流冷凝器和搅拌器的容量 5 升的 SUS 制可分离式烧瓶中装入 300g 纯水(开始装入)，在搅拌下升温至沸点。然后在搅拌下，分别通过不同的滴嘴用 120 分钟向沸点回流状态的聚合反应系中滴加 80 % 丙烯酸水溶液(以下简称 80 % AA)720g(即 8 摩尔)、15 % 过硫酸钠水溶液(以下简称 15 % NaPS)106.7g(换算成基于单体的投入量为 2g/摩尔)、35 % 亚硫酸氢钠水溶液(以下简称 35 % SBS)182.9g(换算成基于单体的投入量为 8g/摩尔)和纯水 126.5g。

滴加结束后，将反应溶液保持在沸点回流状态下 30 分钟(熟化)，以进行聚合。聚合完成后，冷却反应溶液，在搅拌下向反应溶液中缓慢滴加 48 % 氢氧化钠水溶液(以下简称 48 % NaOH)600g(即 7.2 摩尔)，使之中和。这样得到固体浓度 40 %、最终中和度 90 % 的聚丙烯酸钠(1)(以下简称聚合物(1))的水溶液。测定所得聚合物(1)的重均分子量 M_w 、耐凝胶性能 Q 值、末端磺基的量(实测值)、钙离子捕捉能力(以下称为 Ca 捕捉能力)值以及在高

硬度水和低硬度水中的泥土分散性能，结果示于表 1 中。另外，主要的反应条件汇总示于表 2 中。

实施例 2

按实施例 1，将 80 % AA 的滴加量改为 810g(即 9 摩尔)、将 15 % NaPS 的滴加量改为 240.0g(换算成基于单体的投入量为 4g/摩尔)，将 35 % SBS 的滴加量改为 205.7g(换算成基于单体的投入量为 8g/摩尔)，将纯水的滴加量改为 104.8g，除此之外同样进行聚合反应。然后用 675g(即 8.1 摩尔)48 % NaOH 中和，得到固体浓度 40 %、最终中和度 90 % 的聚丙烯酸钠(2)(以下称为聚合物(2))。

与实施例 1 同样测定或定量所得聚合物(2)的各种物理性质，结果示于表 1 中。另外，主要的反应条件汇总示于表 2 中。

实施例 3

在实施例 2 中，除了将 15 % NaPS 的滴加量改为 360.0g(换算成相对于单体的投入量为 6g/摩尔)，将纯水的滴加量改为 29.8g 之外同样进行聚合反应。然后用与实施例 2 同样数量的 48 % NaOH(675g、即 8.1 摩尔)中和，得到固体浓度 40 %、最终中和度 90 % 的聚丙烯酸钠(3)(以下称为聚合物(3))的水溶液。

与实施例 1 同样测定或定量所得聚合物(3)的各种物理性能，结果示于表 1 中。另外，主要的反应条件汇总示于表 2 中。

实施例 4

在实施例 2 中，将开始装入的纯水改为 200g，将 15 % NaPS 的滴加量改为 480.0g(换算成相对于单体的投入量为 8g/摩尔)，将纯水的滴加量改为 54.8g，此外同样进行聚合反应。然后用与实施例 2 同样数量的 48 % NaOH(675g、即 8.1 摩尔)中和，得到固体浓度 40 %、最终中和度 90 % 的聚丙烯酸钠(4)(以下称为聚合物(4))的水溶液。

与实施例 1 同样测定或定量所得聚合物(4)的各种物理性能，结果示于表 1 中。另外，主要的反应条件汇总示于表 2 中。

实施例 5

在实施例 1 中，将开始装入的纯水改为 150g，将 80 % AA 的滴加量改为 900g(即 10 摩尔)，将 15 % NaPS 的滴加量改为 266.7g(换算成相对于单体的投入量为 4g/摩尔)，将 35 % SBS 的滴加量改为 228.6g(换算成相对于

单体的投入量为 8g/摩尔), 将纯水的滴加量改为 11.4g, 除此之外同样进行聚合反应。然后用 750g(即 9 摩尔)48 % NaOH 中和, 得到固体浓度 45 %、最终中和度 90 % 的聚丙烯酸钠(5)(以下称为聚合物(5))的水溶液。

与实施例 1 同样测定或定量所得聚合物(5)的各种物理性能, 结果示于表 1 中。另外, 主要的反应条件汇总示于表 2 中。

实施例 6

在实施例 1 中, 将开始装入的纯水改为 450g, 用 100 % 甲基丙烯酸(以下称为 100 % MAA)代替 80 % AA, 该 100 % MAA 的滴加量为 602g(即 7 摩尔), 将 15 % NaPS 的滴加量改为 186.7g(换算成相对于单体的投入量为 4g/摩尔), 将 35 % SBS 的滴加量改为 160.0g(换算成相对于单体的投入量为 8g/摩尔), 将纯水的滴加量改为 137.8g, 除此之外同样进行聚合反应。然后用 525g(即 6.3 摩尔)48 % NaOH 中和, 得到固体浓度 40 %、最终中和度 90 % 的聚丙烯酸钠(6)(以下称为聚合物(6))的水溶液。

与实施例 1 同样测定或定量所得聚合物(6)的各种物理性能, 结果示于表 1 中。另外, 主要的反应条件汇总示于表 2 中。

下面说明相对于上述实施例 1-6 的比较例 1-4。比较例 1 是用来说明添加本发明的亚硫酸氢盐所产生的效果, 比较例 2 是用来说明在酸性条件下聚合的效果, 比较例 3 是用来说明导入末端磺基所产生的效果, 比较例 4 是用来说明导入疏水性单体所产生的不良影响。

比较例 1

在实施例 1 中, 将 80 % AA 的滴加量改为 810g(即 9 摩尔)、将 15 % NaPS 的滴加量改为 240g(换算成相对于单体的投入量为 4g/摩尔), 将纯水的滴加量改为 130.5g, 同时不使用 35 % SBS, 除此之外同样进行聚合反应。然后用 675g(即 8.1 摩尔)48 % NaOH 中和, 得到固体浓度 40 %、最终中和度 90 % 的比较聚丙烯酸钠(1)(以下称为比较聚合物(1))的水溶液。

与实施例 1 同样测定或定量所得比较聚合物(1)的各种物理性能, 结果示于表 1 中。

比较例 2

在实施例 1 中, 分别按照与实施例 1 同等数量滴加 80 % AA、15 % NaPS、35 % SBS 和纯水以及实施例 1 的中和过程中添加的 48 % NaOH, 除此之外与实施例 1 同样进行聚合反应。因此, 48 % NaOH 的滴加量与实

施例 1 的滴加量是相同的。但，不是在实施例 1 那样的酸性条件下进行聚合，而是中和型(盐型)条件下进行聚合，结果得到固体浓度 40 %、最终中和度 90 % 的比较聚丙烯酸钠(2)(以下称为比较聚合物(2))的水溶液。

与实施例 1 同样测定或定量所得比较聚合物(2)的各种物理性能，结果示于表 1 中。

比较例 3

与上述实施例 1-6 以及比较例 1 和 2 不同，采用以往公知的聚合方法，即，以 20 % 固体浓度使用 2g/摩尔 NaPS，按比较例 2 所述采用中和型方式进行聚合，得到比较聚丙烯酸钠(3)(以下称为比较聚合物(3))的水溶液。因此，该比较聚合物(3)的末端没有导入磺基。

与实施例 1 同样测定或定量所得比较聚合物(3)的各种物理性能，结果示于表 1 中。

比较例 4

在实施例 1 中，作为开始装料，装入 200g 纯水和 233.7g 异丙醇。然后，除 80 % AA 外，使用苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯(分子量 Mw = 236)作为疏水性单体，滴加量为 94.4g。另外，将 15 % NaPS 的滴加量改为 224.6g(换算成相对于单体投入量总摩尔数为 4g/摩尔)，将 35 % SBS 的滴加量改为 192.5g(换算成相对于单体投入量总摩尔数为 8g/摩尔)，将纯水的滴加量改为 66.9g，除此之外与实施例 1 同样进行聚合反应。即，使疏水性单体约 5 % (摩尔)共聚。然后用 600g(即 7.2 摩尔)48 % NaOH 中和，得到固体浓度 40 %、最终中和度 90 % 的比较丙烯酸钠 - 苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯共聚物(4)(以下称为比较聚合物(4))的溶液。

另外，在聚合溶剂只用纯水时，滴加疏水性单体苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯时不能形成均匀体，因此，如上所述，作为开始装料装入 233.7g 异丙醇。

用蒸发器从所得比较聚合物(4)的溶液中蒸馏除去异丙醇，再次制备固体浓度 40 % 的水溶液，得到比较聚合物(4)的水溶液。

与实施例 1 同样测定可定量所得比较聚合物(4)的各种物理性能，结果示于表 1 中。

表 1

	固 体 (%)	重均 分子量 (Mw)	耐凝 胶能力 (Q)	末端磺基(SBS/AA)		Ca 捕捉能力 (mgCaCO ₃ /g)	泥土分散能力(浊度, %)	
				装入比(摩尔比)	实测值(摩尔比)		高硬度水	低硬度水
聚合物(1)	40	8700	1.09	1/13	1/13.8	250	61	87
聚合物(2)	40	7200	1.32	1/13	1/16.7	250	65	94
聚合物(3)	40	5900	0.85	1/13	1/10.7	245	71	97
聚合物(4)	40	4000	1.68	1/13	1/14.7	240	70	96
聚合物(5)	45	7200	1.51	1/13	1/16.7	250	60	85
聚合物(6)	40	4600	1.24	1/13	1/17.1	210	62	88
比较聚合物(1)	40	45000	3.11	-	-	305	13	35
比较聚合物(2)	40	63000	4.24	-	-	310	11	28
比较聚合物(3)	-	5000	3.92	-	-	240	60	91
比较聚合物(4)	40	9000	2.54	-	-	180	35	67

表 2

	开始装入	滴加量					中和	
		80 % AA (g) (mol)	100 % MAA (g) (mol)	15 % NaPS (g) (g/mol)	35 % SBS (g) (g/mol)	纯水 (g)		48 % NaOH (g) (mol)
实 施 例	1	300	- 8	- -	106.7 2	182.9 8	126.5	600 7.2
	2	300	810 9	- -	240.0 4	205.7 8	104.8	675 8.1
	3	300	810 9	- -	360.0 6	205.7 8	29.8	675 8.1
	4	200	810 9	- -	480.0 8	205.7 8	54.8	675 8.1
	5	150	900 10	- -	266.7 4	228.6 8	11.4	750 9.0
	6	450	- -	602 7	186.7 4	160.0 8	137.8	525 6.3

80 % AA: 80 % 丙烯酸水溶液、100 % MAA: 甲基丙烯酸、

15NaPS: 15 % 过硫酸钠水溶液、35 % SBS: 35 % 亚硫酸氢钠水溶液、

48 % NaOH: 48 % 氢氧化钠水溶液

由表 1 的结果可以看出,本发明的聚合物(1)-(6)的重均分子量 Mw 都在 9000 以下,即使在高浓度条件下也可以通过进一步聚合而得到低分子量的聚合物。另外,各聚合物的耐凝胶性能 Q 值全都在 2.0 以下,具有非常好的耐凝胶性。

5 相比之下,用未添加亚硫酸氢盐的聚合反应系得到的比较聚合物(1),其 Mw 是 45000,不是低分子量的聚合物。另外,该比较聚合物(1)的耐凝胶性能 Q 值是 3.11,由于高分子量化的影响,耐凝胶性非常差。另外,不是在酸性条件下进行聚合反应的比较聚合物(2)的 Mw 是 63000,与聚合物(1)和比较聚合物(1)相比,其分子量非常高。另外,耐凝胶性能 Q 值是 4.24,
10 表明耐凝胶性非常差。

以上所述表明,为了得到低分子量且具有良好耐凝胶性的(甲基)丙烯酸系聚合物,重要的是,引发剂系中要使用亚硫酸氢盐,并且在酸性条件下进行聚合。

其次,在末端上未导入磺基的条件下得到的比较聚合物(3)的 Mw 是
15 5000,是与聚合物(1)-(6)相比毫不逊色的低分子量的聚合物,但耐凝胶性能 Q 值是 3.92。由此可知,聚合物的末端如果没有导入磺基,即使是低分子量,耐凝胶性也很差。

另外,添加疏水性单体的比较聚合物(4)的 Mw 是 9000,已经不是低分子量的聚合物,耐凝胶性能 Q 值为 2.54。这表明,导入疏水性单体虽然可
20 以以高浓度得到低分子量的聚合物,但耐凝胶性低下。

如上所述,本发明的(甲基)丙烯酸系聚合物的制造方法是,在 pH5 以下的酸性条件下,将过硫酸盐和亚硫酸氢盐各一种以上组合用作引发剂,使用 60 % (摩尔)以上含有 50 % (摩尔)以上(甲基)丙烯酸的亲水性单体进行聚合反应,使聚合反应结束时的固体浓度为 40 % 以上。而且,用该方法得
25 到的本发明的(甲基)丙烯酸系聚合物,重均分子量为 3000-15000,末端具有磺基,并且耐凝胶能力 Q 值在 2.0 以下。

因此,本发明的(甲基)丙烯酸系聚合物是低分子量的,同时由于末端的磺基而具有良好的分散性能和螯合性能,并且显示出非常好的耐凝胶性。结果,上述聚合物可以适合用作无机颜料的分散剂和水垢防止剂、洗涤剂
30 助剂等。

下面说明上述实施方式 2 的丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物的具体的

实施例 7-22.

实施例 7

在配备有回流冷凝器和搅拌器的容量 5 升的 SUS 制的可分式烧瓶中装入 150g 离子交换水、98g 马来酸酐, 再添加 83.3g 48 % 的氢氧化钠水溶液。5 在搅拌下升温至沸点, 然后, 通过不同的滴嘴分别滴加 810g 80 % 丙烯酸水溶液、266.7g 15 % 过硫酸钠水溶液、228.6g 35 % 亚硫酸氢钠水溶液和 46.8g 离子交换水, 其中 80 % 丙烯酸水溶液的滴加时间为 180 分钟, 其它水溶液为 190 分钟。

滴加结束后, 将反应溶液在沸点回流状态下保持 20 分钟, 以进行聚合。10 聚合完成后, 冷却反应溶液, 缓慢添加 750g 48 % 氢氧化钠水溶液进行中和。这样得到固体浓度 48 %、最终中和度 91 % 的丙烯酸-马来酸系共聚物。用上述方法测定或定量所得共聚物的各种物理性能, 结果示于表 6 中。另外, 主要的反应条件汇总示于表 3 中。

实施例 8-14

15 在实施例 7 中, 采用表 3 中所示的开始装入量、滴加量、滴加时间、以后的中和量, 除此之外同样操作, 进行聚合反应。用上述方法测定或定量所得共聚物的各种物理性能, 结果示于表 6 中。

实施例 15

20 与实施例 7 同样, 在配备有回流冷凝器和搅拌器的容量 5 升的 SUS 制可分式的烧瓶中装入纯水 495g、马来酸酐 98g 和硫酸亚铁铵(莫尔盐)0.5g, 再添加 48 % 氢氧化钠水溶液 41.7g。在搅拌下升温至沸点, 然后通过不同的滴嘴分别滴加 80 % 丙烯酸水溶液 810g 和 35 % 过氧化氢水溶液 285.7g, 上述 80 % 丙烯酸水溶液的滴加时间为 180 分钟, 35 % 过氧化氢水溶液滴加时间为 120 分钟。

25 滴加结束后, 将反应溶液在沸点回流状态下保持 20 分钟, 以完成聚合。这样得到固体浓度 42 %、最终中和度 5 % 的丙烯酸-马来酸共聚物。

将所得共聚物调整至 pH7, 然后按上述方法测定或定量各种物理性能, 结果示于表 6 中。另外, 主要的反应条件汇总示于表 4 中。

实施例 16-22

30 在实施例 15 中, 采用表 4 所示的开始装入量、滴加量、滴加时间和后续的中和量, 除此之外同样进行聚合反应。按上述方法测定或定量所得共

聚物的各种物理性能，结果示于表 6 中。

在实施例 16-22 中，所得共聚物的耐凝胶性能非常低，析出大量沉淀物。因此，该共聚物的耐凝胶性能 Q 值记载为“不能测定”。

下面说明相对于上述实施例 7-22 的比较例 5-18。

5 比较例 5

与实施例 7 同样，在配备的回流冷凝器和搅拌器的容量 5 升的 SUS 制的可分式烧瓶中装入离子交换水 630g，在搅拌下使温度保持 25℃。然后，相对于 1 摩尔亚硫酸钠向反应溶液中吹入换算成标准状态为 5 升的空气，与此同时通过不同的滴嘴用 240 分钟分别滴加 35 % 丙烯酸钠水溶液 1430g 和 20 % 亚硫酸氢钠水溶液 276.5g。聚合反应中，温度保持在 22-27℃，滴加结束后，在保持温度下，继续吹入空气 30 分钟，以完成聚合。这样得到固体浓度 25 % 的完全中和型的聚丙烯酸聚合物。

用上述方法测定或定量所得聚合物的各种物理性能，结果示于表 7 中。

比较例 6

15 与实施例 7 同样，在配备有回流冷却器和搅拌器的容量 5 升的 SUS 制可分式烧瓶中装入纯水 700g，在搅拌下升温至沸点。然后，通过不同的滴嘴用 240 分钟分别滴加 37 % 丙烯酸钠水溶液 2032g、15 % 过硫酸钠水溶液 106.7g 和离子交换水 1000g。滴加结束后，将反应溶液在沸点回流状态下，保持 20 分钟，以完成聚合。这样得到固体浓度 20 % 的完全中和型的聚丙烯酸聚合物。

20 用上述方法测定或定量所得聚合物的各种物理性能，结果示于表 7 中。另外，主要的反应条件汇总示于表 5 中。

比较例 7

25 与实施例 7 同样，在配备有回流冷凝器和搅拌器的容量 5 升的 SUS 制可分式烧瓶中装入纯水 375.3g 和马来酸酐 98g，再添加 48 % 氢氧化钠水溶液 166.7g。在搅拌下升温至沸点，然后通过不同的滴嘴分别滴加 80 % 丙烯酸水溶液 810g、15 % 过硫酸钠水溶液 266.7g 和离子交换水 1100g，上述 80 % 丙烯酸水溶液的滴加时间为 180 分钟，其它水溶液的滴加时间为 190 分钟。

30 滴加结束后，将反应溶液在沸点回流状态下保持 20 分钟，以进行聚合。聚合结束后冷却反应溶液，缓慢添加 48 % 氢氧化钠水溶液 658.3g。这样得

到固体浓度 30 %、最终中和度 90 % 的丙烯酸 - 马来酸共聚物。

用上述方法测定或定量所得共聚物的各种物理性能，结果示于表 7 中。
另外，主要的反应条件汇总示于表 5 中。

比较例 8-10

- 5 在比较例 7 中，采用表 5 所示的开始装入量、滴加量、滴加时间和后续的中和量，除此之外同样进行聚合反应。按上述方法测定或定量所得共聚物的各种物理性能，结果示于表 7 中。

比较例 11-18

- 10 按特许第 2574144 号公报的实施例 1-1、1-4、1-6、1-12、1-13、1-16、1-20 和 1-22 中所述的现有技术制造方法进行聚合反应，得到共聚物。按上述方法测定或定量所得共聚物的各种物理性能，结果示于表 7 中。

在比较例 7-18 中，所得共聚物的耐凝胶性能非常低，析出大量沉淀物。因此，该共聚物的耐凝胶性能 Q 值记载为“不能测定”。

表 3

实施例		7	8	9	10	11	12	13	14
开始装入	离子交换水 (g)	150	150	170	427	150	640	736.7	736.7
	马来酸酐 (g)	98	98	98	98	147	147	196	196
	(mol)	1	1	1	1	1.5	1.5	2	2
	48 % NaOH 水液 (g)	83.3	41.7	20.8	41.7	62.5	62.5	83.3	83.3
滴加	(mol)	1	0.5	0.25	0.5	0.75	0.75	1	1
	初期中和度 (%)	50	25	12.5	25	25	25	25	25
	80 % AA 水液 (g)	810	810	810	810	765	765	720	720
	(mol)	9	9	9	9	8.5	8.5	8	8
滴加时间	15 % NaPS 水液 (g)	266.7	266.7	266.7	266.7	400.0	266.7	266.7	400.0
	(g/mol)	4	4	4	4	6	4	4	6
	35 % SBS 水液 (g)	228.6	228.6	228.6	228.6	228.6	228.6	228.6	228.6
	(g/mol)	8	8	8	8	8	8	8	8
滴加时间	离子交换水 (g)	46.8	46.8	46.8	89.0	102.9	0.0	0.0	0.0
	80 % AA 水液 (分)	0 ~ 180	0 ~ 180	0 ~ 180	0 ~ 180	0 ~ 180	0 ~ 180	0 ~ 180	0 ~ 180
	15 % NaPS 水液 (分)	0 ~ 190	0 ~ 190	0 ~ 190	0 ~ 190	0 ~ 190	0 ~ 190	0 ~ 190	0 ~ 190
	35 % SBS 水液 (分)	0 ~ 190	0 ~ 190	0 ~ 190	0 ~ 190	0 ~ 190	0 ~ 190	0 ~ 190	0 ~ 190
后中和	离子交换水 (水)	0 ~ 190	0 ~ 190	0 ~ 190	0 ~ 190	0 ~ 190	-	-	-
	48 % NaOH 水液 (g)	750.0	791.7	812.5	300.0	791.7	300.0	316.7	316.7
	(mol)	9	9.5	9.75	3.6	9.5	3.6	3.8	3.8
	最终中和度 (%)	91	91	91	37.3	89	38	40	40

48 % NaOH aq: 48 % 氢氧化钠水溶液、80 % AA 水液: 80 % 丙烯酸水溶液

15 % NaPS aq: 15 % 过硫酸钠水溶液、35 % SBS 水液: 35 % 亚硫酸氢钠水溶液

表 4

	实施例	15	16	17	18	19	20	21	22
开 始 装 入	离子交换水 (g)	495	500	463	495	763	656.4	656.4	736.7
	马来酸酐 (g)	98	98	98	98	147	147	147	196
	(mol)	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	2
	莫尔盐 (g)	0.5	0.05	0.5	0.1	0.05	0.5	0.3	0.5
	(铁离子浓度 ppm)	40	4	40	8	4	40	24	40
入	48 % NaOH 水液 (g)	41.7	83.3	166.7	41.7	125	62.5	62.5	83.3
	(mol)	0.5	1	2	0.5	1.5	0.75	0.75	1
初期中和度(%)		25	50	100	25	50	25	25	25
滴 加	80 % AA 水液 (g)	810	810	810	810	765	765	765	720
	(mol)	9	9	9	9	8.5	8.5	8.5	8
	35 % H ₂ O ₂ 水液 (g)	285.7	285.7	285.7	285.7	285.7	285.7	285.7	285.7
滴加 时间	(g/mol)	10	10	10	10	10	10	10	10
	离子交换水 (g)	0	0	0	0	0	0	0	0
后中和	80 % AA 水液 (分)	0 ~ 180	0 ~ 180	0 ~ 120	0 ~ 180	0 ~ 180	0 ~ 180	0 ~ 180	0 ~ 180
	35 % H ₂ O ₂ 水液 (分)	0 ~ 120	0 ~ 120	0 ~ 60	0 ~ 90	0 ~ 90	0 ~ 120	0 ~ 120	0 ~ 120
	离子交换水 (分)	-	-	-	-	-	-	-	-
后中和	48 % NaOH 水液 (g)	0	0	0	0	0	0	0	0
	(mol)	0	0	0	0	0	0	0	0
最终中和度(%)		5	9	18	5	13	6.5	6.5	8.3

莫尔盐：硫酸亚铁铵、48 % NaOH 水液：48 % 氢氧化钠水溶液、
80 % AA 水液：80 % 丙烯酸水溶液、35 % H₂O₂ 水液：35 % 过氧化氢水溶液

表 5

	比较例	6	7	8	9	10
开始装入	离子交换水 (g)	700	375.3	750.7	1112	806
	马来酸酐 (g)	-	98	196	294	294
	(mol)	-	1	2	3	3
	48 % NaOH 水液 (g)	-	166.7	333.3	250	500
	(mol)	-	2	4	3	6
	初期中和度(%)	-	100	100	50	100
滴加	80 % AA 水液 (g)	-	810	720	630	630
	(mol)	-	9	8	7	7
	37 % SA 水液 (g)	2032	-	-	-	-
	(mol)	8	-	-	-	-
	15 % NaPS 水液 (g)	106.7	266.7	-	400	-
	(g/mol)	2	4	-	6	-
	35 % H ₂ O ₂ 水液 (g)	-	-	428.6	-	228.6
	(g/mol)	-	-	15	-	8
	离子交换水 (g)	1000	1100	131.4	44	-
滴加时间	80 % AA 水液 (分)	-	0 ~ 180	0 ~ 180	0 ~ 180	0 ~ 180
	37 % SA 水液 (分)	0 ~ 240	-	-	-	-
	15 % NaPS 水液 (分)	0 ~ 240	0 ~ 190	-	0 ~ 190	-
	35 % H ₂ O ₂ 水液 (分)	-	-	0 ~ 180	-	0 ~ 190
	离子交换水 (水)	0 ~ 240	0 ~ 190	0 ~ 180	0 ~ 190	-
后中和	48 % NaOH 水液 (g)	-	658.3	-	725	475
	(mol)	-	7.9	-	8.7	5.7
	最终中和度(%)	100	90	33.3	90	90

48 % NaOH 水液: 48 % 氢氧化钠水溶液、80 % AA 水液: 80 % 丙烯酸水溶液、
 37 % SA 水液: 37 % 丙烯酸钠水溶液、
 15 % NaPS 水液: 15 % 过硫酸钠水溶液、35 % H₂O₂ 水液: 35 % 过氧化氢水溶液

表 6

	固体 (%)	引发剂系	AA/MA (摩尔比)	重均 分子量 (Mw)	MA * Mw	耐凝胶性能 (Q)	Ca 捕捉能力 (mgCaCO ₃ /g)	泥土分散能力 (浊度, %)	
								高硬度水	低硬度水
实 施 例	7	NaPS/SBS	90/10	13000	130,000	2.54	280	57	86
	8	NaPS/SBS	90/10	10000	100,000	1.86	275	61	88
	9	NaPS/SBS	90/10	15000	150,000	2.82	280	53	81
	10	NaPS/SBS	90/10	7000	70,000	1.64	270	64	89
	11	NaPS/SBS	85/15	10000	150,000	1.92	290	52	80
	12	NaPS/SBS	85/15	7000	105,000	1.75	275	58	88
	13	NaPS/SBS	80/20	7000	140,000	2.68	280	52	87
	14	NaPS/SBS	80/20	5000	100,000	2.31	275	56	89
	15	H ₂ O ₂ /莫尔 盐	90/10	5000	50,000	1.73	270	67	92
	16	H ₂ O ₂ /莫尔 盐	90/10	14000	140,000	不能测定	285	51	78
	17	H ₂ O ₂ /莫尔 盐	90/10	10000	100,000	不能测定	280	53	82
	18	H ₂ O ₂ /莫尔 盐	90/10	11000	110,000	不能测定	280	53	81
	19	H ₂ O ₂ /莫尔 盐	85/15	10000	150,000	不能测定	300	52	84
	20	H ₂ O ₂ /莫尔 盐	85/15	5000	75,000	不能测定	280	59	86
	21	H ₂ O ₂ /莫尔 盐	85/15	7000	105,000	不能测定	285	58	85
	22	H ₂ O ₂ /莫尔 盐	80/20	5000	100,000	不能测定	275	55	88

AA: 丙烯酸, MA: 马来酸酐, NaPS: 过硫酸钠, SBS: 亚硫酸氢钠,
H₂O₂: 过氧化氢, 莫尔盐: 硫酸亚铁铵

表 7

	固体分 (%)	引发剂系	AA/MA (摩尔比)	重均 分子量 (Mw)	MA * Mw	耐凝胶性能 (Q)	Ca 捕捉能力 (mgCaCO ₃ /g)	泥土分散能力 (浊度, %)	
								高硬度水	低硬度水
比	5	25	空气/SBS	100/0	4000	0	1.95	230	63
	6	20	NaPS	100/0	5000	0	3.92	240	60
	7	30	NaPS	90/10	30000	300,000	不能测定	285	41
较	8	35	H ₂ O ₂	80/20	10000	200,000	不能测定	285	45
	9	35	NaPS	70/30	10000	300,000	不能测定	300	32
	10	40	H ₂ O ₂	70/30	15000	450,000	不能测定	320	25
例	11	45	H ₂ O ₂	70/30	3000	90,000	不能测定	360	47
	12	45	H ₂ O ₂ /NaPS	70/30	3000	90,000	不能测定	380	46
	13	45	H ₂ O ₂	50/50	4000	200,000	不能测定	320	23
	14	45	H ₂ O ₂ /NaPS	60/40	4000	160,000	不能测定	340	31
	15	45	H ₂ O ₂ /NaPS	50/50	5000	250,000	不能测定	360	21
	16	45	H ₂ O ₂	60/40	4000	160,000	不能测定	340	42
	17	45	H ₂ O ₂ /NaPS	50/50	12000	600,000	不能测定	410	19
	18	45	H ₂ O ₂ /NaPS	60/40	8000	320,000	不能测定	400	27

AA: 丙烯酸, MA: 马来酸酐, NaPS: 过硫酸钠, SBS: 亚硫酸氢钠, H₂O₂: 过氧化氢

如表 6 所示, 用本发明的制造方法得到的所有共聚物, 在高硬度水中的泥土分散能力都在 50 % 以上, 钙离子捕捉能力都在 270mg CaCO_3/g 以上。实施例 7-14 中将过硫酸钠和亚硫酸氢钠组合用作为聚合引发剂, 实施例 15-22 中将过氧化氢和铁离子(Fe^{2+})组合使用作为聚合引发剂。

5 在比较例 5 和 6, 马来酸(盐)没有共聚, 另外, 没有组合使用特定的化合物作为聚合引发剂, 因而所得聚合物虽然在高硬度水中的泥土分散能力高, 但钙离子捕捉能力非常低。

在比较例 7-10 中, 没有组合使用特定的化合物作为聚合引发剂, 因而, 所得共聚物中的马来酸(盐)单位(MA)的比例(摩尔%)与该共聚物的重均分子量(Mw)的乘积($\text{MA} \cdot \text{Mw}$)超过 15 万, 虽然钙离子捕捉能力高, 但在高硬度水中的泥土分散能力低。而且, 按比较例 7、8、9、10 的顺序聚合浓度升高, 所得共聚物的乘积($\text{MA} \cdot \text{Mw}$)随之增大, 同时在高硬度水中的泥土分散能力降低。

15 比较例 11-18 的马来酸(盐)的比例较高, 另外, 没有组合使用特定的化合物作为聚合引发剂, 因而所得到的共聚物虽然钙离子捕捉能力高, 但在高硬度水中的泥土分散能力低。

因此, 将实施例 7-22 的共聚物和比较例 5-18 的共聚物在低硬度水中的泥土分散能力相比较时, 虽然没有发现差别, 但将二者在高硬度水中的泥土分散能力相比较时, 两者之间发现明显差别。

20 比较例 5-18 是相对于上述实施方式 2 的丙烯酸(盐)-马来酸(盐)系共聚物的比较例, 但不是相对于上述实施方式 1 的(甲基)丙烯酸系聚合物的比较例。

25 例如, 比较例 5 中得到的完全中和型聚丙烯酸聚合物, 其末端导入了磺基, 重均分子量 Mw 是 9000 以下, 耐凝胶性能 Q 值是 2.0 以下, 因此, 分散性能、螯合性能以及耐凝胶性能都很好。因此, 比较例 5 中得到的完全中和型聚丙烯酸聚合物是本发明的(甲基)丙烯酸系聚合物。即, 比较例 5 是实施方式 1 的实施例。

30 另外, 实施例 8、10、11、12 得到的共聚物, 末端导入了磺基, 而凝胶性能 Q 值是 2.0 以下, 因而分散性能、螯合性能以及耐凝胶性能都很好。因此, 实施例 8、10、11、12 得到的共聚物是本发明的(甲基)丙烯酸系聚合物。即, 实施例 8、10、11 和 12 也是实施方式 1 的实施例。

在发明的详细说明部分中所述的具体实施方式和实施例是为了清楚地说明本发明的技术内容，不可狭义地理解为本发明只限于这些具体例子，在本发明的精神和下述权利要求范围内可以作各种变更。